



**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

**Applicants:** Wen-Chung CHU, et al.

**Examiner:** Unassigned

**Serial No.:** 10/659,589

**Group Art Unit:** Unassigned

**Filed:** September 10, 2003

**Docket:** 17021

**For:** AROMATIC DIAMINE  
DERIVATIVES, THE PREPARATION  
THEREOF, AND ALIGNMENT FILM  
MATERIALS CONTAINING SAME FOR  
LIQUID CRYSTAL DISPLAY CELL

**Dated:** October 28, 2003

Commissioner for Patents  
P. O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

**CLAIM OF PRIORITY**

**Sir:**

Applicants in the above-identified application hereby claim the right of priority in connection with Title 35 U.S.C. §119 and in support thereof, herewith submit a certified copy of Republic of China Patent Application No. 091120720, filed on September 11, 2002.

Respectfully submitted,

Marvin Bressler, Registration No. 25,132

Scully, Scott, Murphy & Presser  
400 Garden City Plaza  
Garden City, New York 11530  
(516) 742-4343

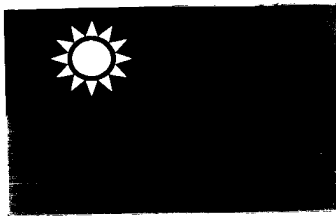
---

**CERTIFICATE OF MAILING UNDER 37 C.F.R. §1.8(a)**

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: Commissioner For Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 on October 28, 2003.

Dated: October 28, 2003

  
Marvin Bressler



# 中華民國經濟部智慧財產局

INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE  
MINISTRY OF ECONOMIC AFFAIRS  
REPUBLIC OF CHINA

茲證明所附文件，係本局存檔中原申請案的副本，正確無訛，

其申請資料如下：

This is to certify that annexed is a true copy from the records of this office of the application as originally filed which is identified hereunder:

申請日：西元 2002 年 09 月 11 日  
Application Date

申請案號：091120720  
Application No.

申請人：長興化學工業股份有限公司  
Applicant(s)

局長  
Director General

祭 練 生

發文日期：西元 2003 年 3 月 25 日  
Issue Date

發文字號：09220292030  
Serial No.

申請日期	
案 號	091120720
類 別	

A4

C4

(以上各欄由本局填註)

# 發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	芳香族二胺衍生物、其製法及含彼之液晶顯示器元件 配向膜材料
	英 文	AROMATIC DIAMINE DERIVATIVES, THE PREPARATION THEREOF AND ALIGNMENT FILM MATERIALS CONTAINING SAME FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY CELL
二、發明 創作人	姓 名	1.朱 文 崇 WEN-CHUNG CHU 2.葉 時 傑 SHIH-CHIEH YEH 3.張 家 文 CHIA-WEN CHANG
	國 籍	均中華民國 R.O.C.
	住、居所	1.高雄縣橋頭鄉美德街186號 NO. 186, MEIDE ST., CHIAUTOU SHIANG, KAOHSIUNG COUNTY, TAIWAN, R.O.C. 2.高雄縣燕巢鄉西燕村中竹路10號之3號 NO. 10-3, JUNGJU RD., YANCHAU SHIANG, KAOHSIUNG COUNTY, TAIWAN, R.O.C. 3.台中市陝西七街25號 NO. 25, SHANSHI 7TH ST., TAICHUNG CITY, TAIWAN, R.O.C.
三、申請人	姓 名 (名稱)	長興化學工業股份有限公司 ETERNAL CHEMICAL CO., LTD.
	國 籍	中華民國 R.O.C.
	住、居所 (事務所)	高雄市三民區建工路五七八號 578, CHIEN KUNG RD., KAOHSIUNG, TAIWAN, R.O.C.
	代 表 人 姓 名	楊文雄 WEN-HSIUNG YANG

裝

訂

線

D3

四、中文發明摘要(發明之名稱：芳香族二胺衍生物、其製法及含彼之液晶顯示器元件配向膜材料)

本發明中揭示一種新穎之芳香族二胺衍生物及其製法。本發明之二胺衍生物可用於習知四羧酸與二胺聚合反應中，形成新穎之聚醯胺酸。此聚醯胺酸經高溫烘烤，而閉環形成聚醯亞胺，其可作為液晶顯示器元件之配向膜材料，並具有良好的配向性和穩定性，並有提高預定傾斜配向角(預傾角)的效果。

英文發明摘要(發明之名稱：Aromatic Diamine Derivatives, the Preparation Thereof and Alignment Film Materials Containing Same for Liquid Crystal Display Cell)

New aromatic diamine derivatives and the preparation thereof are disclosed in this invention. The inventive diamine derivatives can be added to conventional polymerization reactions of tetracarboxylic acids and diamines to form new polyamic acids. After high-temperature baking, the polyamic acids are cyclized to form polyimides. These polyimides can be used as alignment materials for liquid crystal display cell and have good alignment property and stability, and are effective in promoting pre-tilt angle.

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

本案在向中華民國申請專利之前未曾向其他任何國家申請專利。

有關微生物已寄存於： 寄存日期： ，寄存號碼：

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 1 )

### 發明背景

#### 發明領域

本發明係關於一種新穎芳香族二胺單體衍生物，及含此二胺單體衍生物之液晶顯示器配向膜材料，此材料具有可讓於基板中之液晶分子具有穩定的高傾斜角效果。

#### 先前技術說明

液晶顯示器為利用液晶光電變化之顯示器，其具有體積小、重量輕、低電力消耗與顯示品質佳等吸引人之優點，近年來已成為平面顯示器主流。

在液晶顯示器裝置之中，典型之液晶元件為扭轉向列(TN)電場效應型液晶元件，其使用具有正介電異方性向列液晶。一般而言，液晶分子置入一對含有電極的基板間，這兩基板之配向方向相互垂直，經由控制電場可控制液晶分子的排列方式。就此類型液晶顯示器元件而言，讓液晶分子之長軸方向與基板表面可以有均勻傾斜角度的配向是相當重要的，而可使液晶分子排列成均勻預傾角(pre-tilt angle)配向的材料稱為配向膜。

目前工業界有兩種典型的配向膜製備方法。

第一種方法，係藉由蒸氣沉積將無機物質製成

## 五、發明說明 ( 2 )

無機膜，如將二氧化矽傾斜蒸鍍於基板而形成薄膜，液晶分子在蒸鍍方向被配向，雖然由此方法可獲得均勻之配向，此方法較不具工業效益。

第二種方法，則將有機膜塗佈在基板表面上，利用棉布、尼龍或聚脂類之軟布加以摩擦，使得該有機膜表面被定向，以至於讓液晶分子在摩擦方向被配向。利用此方法，亦相當容易獲得均勻配向，由於此方法較簡易，所以最普遍應用於工業規模。可形成有機薄膜之聚合物例如聚乙醇醇、聚氧乙烯、聚醯胺或聚醯亞胺，其中聚醯亞胺由於具有化學安定性和熱安定性等性質，最常被利用作為配向膜材料。

因產品應用不同，配向膜材料可區分應用於扭曲向列(TN)型、超扭曲向列(STN)型與薄膜電晶體(TFT)型液晶顯示器用。配向膜除需具備配向性與良好塗佈性質外，預傾角亦是一項重要性質。目前在文獻上有許多方法可以控制預傾角，例如，歐洲專利 EP60485-A 揭示以矽氧烷(siloxane)共聚高分子材料為配向膜材料，其利用矽氧烷的量來控制預傾角的角度，但其所揭示之材料僅適用於廣視角超扭曲向列型及薄膜電晶體型液晶顯示器。日本專利 05313169-A 以聚醯胺酸溶液閉環成

## 五、發明說明( 3 )

聚醯亞胺的程度來控制配向膜，但僅可適用於高預傾角。日本專利 07287235-A 揭示使用終端具有直鏈型烷基結構之聚醯胺及具有脂族四羧酸結構之聚醯胺酸為配向膜成份，其可增加預傾角度，不過其僅可適用於超扭曲向列型液晶顯示器。

此外，摩擦聚醯亞胺樹脂所得的傾角通常約  $1 \sim 3^\circ$ ，難以獲得高預傾角。為解決此問題，日本未審理專利公告 142099/1987 提出一種液晶配向膜，其包括長鏈烷胺及聚醯亞胺樹脂之反應產物，因為導入長鏈烷基，故可增加預傾角，但因長鏈烷基之導入量受限，所以預傾角之增進有限，又日本公開特許公報(特開平 9-278724/1997)中曾提出一含碳直鏈烷基的環己烷基旁鏈(side-chain)的聚醯亞胺配向膜樹脂，雖其可以較廣泛的控制預傾角，但此方法的缺點為二胺單體的製備成本過於昂貴。

為解決上述的缺點，本案發明者經廣泛研究，發現一種新穎芳香族二胺單體衍生物，其可應用於配向膜中，達成了良好的配向性，且具有穩定的高傾斜角性質。

### 發明概述



## 五、發明說明 ( 4 )

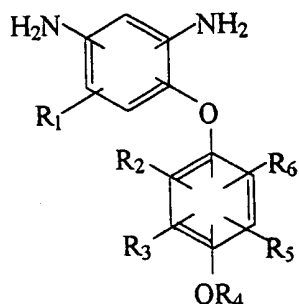
本發明之一目的係提供一種新穎芳香族二胺單體衍生物。

本發明之另一目的係提供製備該芳香族二胺單體衍生物之方法。

本發明又一目的係提供一種含有該芳香族二胺單體衍生物之液晶顯示器配向膜材料。

### 發明詳細說明

本發明所揭示之芳香族二胺單體衍生物，其結構如式(I)：



式(I)

其中：

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_5$ 或 $R_6$ 各獨立為氫或一價有機官能基；及

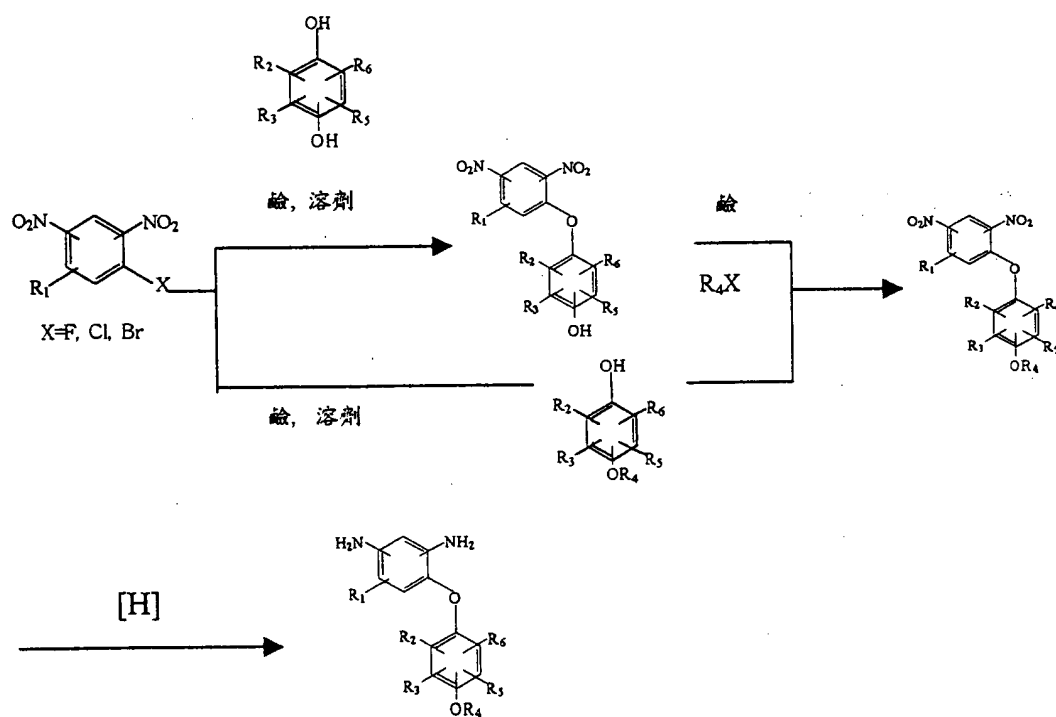
$R_4$ 為  $C_4$ - $C_{20}$  烷基、 $CO_2R_7$ 、 $CONR_7$  或  $(CH_2)_nCF_3$ ，其中  $n$  為 1-5 之整數，且  $R_7$  為  $C_4$ - $C_{20}$  烷基。

上述之式(I)化合物中，較佳者為其中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_5$ 或 $R_6$ 各獨立為  $C_1$ - $C_5$  烷基及  $R_4$ 為  $C_4$ - $C_{20}$  烷基，且胺基基團之位置係在所在苯環上之 2-位及 4-

## 五、發明說明 ( 5 )

位者。根據本發明之較佳具體實施例，式(I)化合物可為 1-[4-(2,4-二胺基苯氧基)苯氧基]辛烷及 1-[4-(2,4-二胺基苯氧基)苯氧基]十二烷。

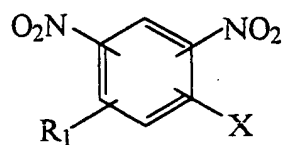
本發明之式(I)之芳香族二胺單體衍生物，一般可由下列步驟合成而得：



因此，本發明另揭示製備具有式(I)之芳香族二胺單體衍生物之方法，該方法包括下列步驟：

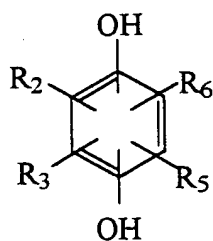
(a) 於鹼及有機溶劑存在下，將式(II)之二硝基苯化物

## 五、發明說明 ( 6 )



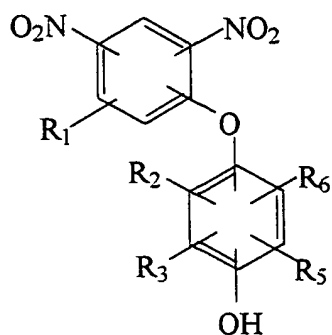
式 (II)

與式 (III) 之氫醌化合物反應，



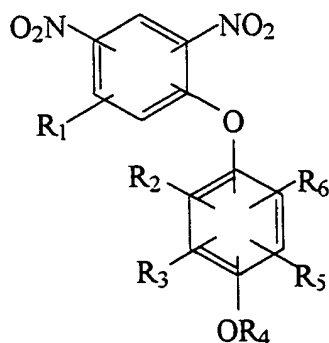
式 (III)

得到式 (IV) 之化合物；



式 (IV)

(b) 將式 (IV) 化合物與鹵化物  $R_4X$  於鹼及有機溶液存在下進行反應，得到式 (V) 化合物，

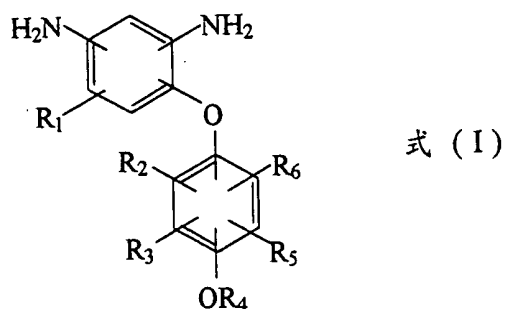


式 (V)

(c) 將式 (V) 化合物進行氫化反應，得到式 (I) 化

## 五、發明說明( 7 )

合 物



上述步驟中的式(I)至式(V)化合物，其中  $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  具有如前所述之定義；及選自包括 F、Cl 及 Br 之鹵基基團。

上文中所稱之「一價有機官能基」，係指單一鍵結力之有機官能基，例如但不限於經或未經取代之  $C_1$ - $C_{20}$  烷基，較佳為  $C_1$ - $C_5$  烷基。

上文中所稱之「烷基」，係指直鏈或支鏈有 1 至 20 個碳原子不等之飽和碳氫鏈，例不限於甲烷基、乙烷基、丙烷基、丁烷基、基、己烷基、庚烷基、辛烷基、壬烷基、癸烷十二烷基等。

在上述之二胺單體衍生物的合成方法中，係將具有式(II)之二硝基苯，於鹼及有機溶在下進行取代與烷化反應，隨後再進行還原(氫化反應)而製得式(I)之二胺單體衍生物。入的鹼具有作為催化劑之效果，其可增加合

## 五、發明說明 ( 8 )

應之速度及降低反應溫度。適用於此合成方法中之鹼，可選自包括但不限於 IA 及 IIA 族金屬形成之鹼性化合物及三級胺。較佳之 IA 及 IIA 族金屬形成之鹼性化合物為 IA 及 IIA 族金屬之碳酸鹽；較佳之三級胺為三甲基胺、三乙基胺、二異丙基乙基胺等。適用於此合成方法中之有機溶劑，可選自包括但不限於丙酮、丁酮、N-甲基吡咯酮、N,N-二甲基乙醯胺及 N,N-二甲基甲醯胺等。適用於此合成方法中之鹵化物，較佳為 C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> 烷基之氟化物、氯化物及溴化物。

在上述的還原反應(氫化反應)中，可利用技藝人士所熟知之氫化反應方式進行。例如利用 Pt、Pd、Raney-Ni 等金屬催化劑，在適當壓力及溫度下，以氫氣進行還原反應；或例如利用 SnCl<sub>2</sub> 或 Fe 等還原劑以濃鹽酸進行還原反應，或利用 LiAlH<sub>4</sub> 還原劑於非質子溶劑中進行還原反應。

本發明另提供一種液晶定向的配向膜材料，其包括含有本發明式 (I) 之二胺單體衍生物之聚醯亞胺樹脂，此樹脂可藉由任何此技藝中習知之方法，將習用之四羧酸或其二羧酸酐衍生物，與習用之二胺單體及本發明之式 (I) 二胺單體衍生物經聚合反應而獲得。此類聚醯亞胺樹脂可被溶解

## 五、發明說明( 9 )

於有機極性溶劑，如 N-甲基吡咯酮、N,N-二甲基乙醯胺或  $\gamma$ -丁基內酯中，以獲得聚醯亞胺樹脂溶液，其然後被塗覆於具有透明電極之玻璃或塑膠膜透明基板上，接著在 120 至 350°C 溫度下，將溶劑經熱處理加以蒸發，以形成聚醯亞胺樹脂膜，經定向摩擦處理後，獲得液晶配向膜，其可使液晶分子具有穩定高預傾角。

可應用於本發明之習用四羧酸組成份，通常並沒有特別限制，例如芳香族四羧酸，其可選自但不限於 1,2,4,5-苯四羧酸、3,3',4,4'-二苯基四羧酸、2,3,3',4-二苯基四羧酸、雙(3,4-二羧基苯基)醚、3,3'4,4'-二苯甲酮四羧酸、雙(3,4-二羧基苯基)亞砜、雙(3,4-二羧基苯基)甲烷、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷、1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷、雙(3,4-二羧基苯基)二甲基矽烷、雙(3,4-二羧基苯基)二苯基矽烷、2,3,4,5 吡啶四羧酸及 2,6-雙(3,4-二羧基苯基)吡啶，以及包含上述衍生之二酸酐與二羧酸二醯鹵化合物；脂肪族環狀四羧酸，如環丁烷四羧酸、環戊烷四羧酸、環己烷四羧酸、1,3,5-三羧基環戊基醋酸及 3,4-二羧基-1,2,3,4-四氫-1-萘丁二酸酐，以及包含其衍生之二酸酐與二羧酸二醯鹵化

## 五、發明說明 ( 10 )

合物；脂肪族四羧酸，如丁烷四羧酸，及其二酸酐與二羧酸二鹽鹵化合物。此等四羧酸組成份可被單獨或組合兩種或多種四羧酸之混合物使用。

可應用於本發明之習用二胺組成份，通常使用合成聚醯胺酸之一級二胺。此類二胺組成份可選自芳香族二胺，例如包括但不限於二胺二苯基甲烷、二胺二苯基醚、2,2-二胺苯基丙烷、雙(3,5-二乙基-4-胺基苯基)甲烷、二胺二苯基砜、二胺基二苯甲酮、二胺基萘、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、4,4-雙(4-胺基苯氧基)二苯基砜、2,2-雙(4,4-胺基苯氧基苯基)丙烷、2,2-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷及2,2-雙(4,4-胺基苯氧基苯基)六氟丙烷；脂肪族環狀二胺，如雙(4-胺基環己基)甲烷、雙(4-胺基-3-甲基環己基)甲烷；及脂肪族二胺，如丁二胺及己二胺。上述二胺組成份可單獨使用，或組合兩種或多種二胺之混合物使用。

使用於本發明中之二胺組成份必須包含至少一種選自本發明式(I)之二胺單體衍生物或其混合，其用量比率，以所使用之二胺單體總量計，通常為至少5莫耳%，較佳為至少20莫耳%，更佳為至少50莫耳%。

## 五、發明說明 ( 11 )

在聚醯亞胺聚合反應方面，產物之聚合度較佳為比黏度 (reduced viscosity) 0.05 至 3.0 dl/g，溶液之比黏度值是在溫度 30°C，N-甲基吡咯酮濃度為 0.5 g/dl 時所量測出的。

對於四羧酸或其二酸酐衍生物及二胺之反應及聚合方法並無特別之限制，可利用此技藝中所習知之方法進行。一般所使用之方法，係將二胺溶解於有機極性溶劑，如 N-甲基吡咯酮，N,N-二甲基乙醯胺或 N,N-二甲基甲醯胺中，然後將四羧酸或其二酸酐衍生物加入此溶液中進行聚合反應獲得聚醯胺酸溶液。此反應的溫度範圍為自 -20°C 至 150°C 之間，較佳的反應溫度為 -5°C 至 100°C；聚合反應形成聚醯胺酸所需的時間通常介於 3 分鐘到 24 小時，較佳的時間介於 10 分鐘到 6 小時。

在本發明之配向膜材料中，為了使聚醯胺酸有適當之分子量分布及強度，其四羧酸或其二酸酐衍生物與二胺的莫耳比為 0.8-1.2 之間。當四羧酸或其二酸酐衍生物與二胺的莫耳比越接近 1 時，分子量越大且黏度越高。當四羧酸或其二酸酐衍生物與二胺的莫耳比小於 1 時，可加入適量的末端閉合官能基 (end cap functional group)，彌補差



## 五、發明說明 ( 12 )

異的部份，以降低因莫耳比不等於 1 時所造成的氧化現象。適用的末端閉合官能基係選自酞酸酐、馬來酐、苯胺及環己烷胺等。

另外為了增加本發明聚合反應之聚合度及降低反應時間，可於反應中加入催化劑。適用之催化劑可選自但不限於三乙基胺、二乙基胺、正丁基胺及吡啶等。此等催化劑亦具有調整溶液 pH 值之功能。

聚合反應完成後得到聚醯胺酸，其聚合度為 10 至 5,000，較佳的聚合度為 16 至 250，重量平均分子量為 5,000 至 2,500,000，較適合的重量平均分子量為 8,000 至 125,000。

聚合反應形成聚醯胺酸時的固含量，即聚合物相對於溶劑重量百分比應介於 10% 至 30% 之間。然在應用時，為調節黏度以控制膜厚，應將固含量調降至 4% 至 10% 之間。

為改善聚醯胺酸樹脂配向膜材料對基材之黏著性，可於樹脂中加入微量添加劑，如矽烷偶合劑 (silane coupling agent)。常用的矽烷偶合劑例如但不限於 3-胺丙基三甲氧基矽烷、3-胺丙基三乙氧基矽烷、2-胺丙基三甲氧基矽烷、2-胺丙基三乙氧基矽烷，及其混合物。

## 五、發明說明 ( 13 )

本發明配向膜材料為了配合加工性，將固含量以有機溶劑稀釋至重量百分比 4% 至 10% 間以調節黏度，便於後續之配向膜加工製程。其適用之有機溶劑係選自 N-甲基吡咯酮、間-甲酚、 $\gamma$ -丁內酯、N,N-二甲基乙醯胺及 N,N-二甲基甲醯胺，及其混合物。或者，甚至不具有溶解聚醯胺樹脂能力之溶劑，只要不造成聚醯胺樹脂於溶液系統中產生不良溶解度，亦可被加入上述溶劑中，此類溶劑例如但不限於乙二醇單乙基醚 (Ethylene glycol monoethyl ether)、乙二醇單丁基醚 (Ethylene glycol monobuthyl ether)、二乙二醇單丁基醚 (Diethylene glycol monobuthyl ether)、二乙二醇單乙基醚 (Diethylene glycol monoethyl ether)、丁基卡必醇 (Butyl carbitol)、醋酸乙基卡必醇酯 (Ethyl carbitol acetate) 或乙二醇，或其混合物。此類溶劑的量較佳應該控制在整體溶劑系統重量之百分之九十以下。

為了將溶液中之聚醯胺酸樹脂轉化為聚醯亞胺樹脂，通常使用之方法為加熱使之脫水閉環成聚醯亞胺樹脂，加熱之溫度可視情況介於自 100℃ 至 350℃，較適合的環化溫度為 120℃ 至 320℃ 之間，環化時間為介於 3 分鐘至 6 小時。

本發明所提供者，係一種可使液晶分子排列成

## 五、發明說明 ( 14 )

高預傾角的配向膜材料，其可經由商品化之塗佈機如刮刀塗佈、旋轉塗佈或滾輪塗佈等，將配向膜材料均勻塗佈於基板上。在此方法中，係於玻璃或塑膠板上具有透明電極材料之透明基材上，塗佈厚度為 200 至 3000Å 之聚醯亞胺樹脂薄膜，然後將聚醯亞胺樹脂薄膜經定向摩擦處理後得到液晶配向膜。

為確定本發明新穎配向膜材料可產生具高預傾角之配向膜，茲以液晶盒的製作及預傾角的測試，來檢測本發明配向膜材料之高預傾角特性。液晶盒的製作係將二片銦銻氧化物 (ITO) 玻璃清洗後，將其表面塗上本發明之配向膜材料，其塗佈方法可為刮刀塗佈、旋轉塗佈或滾輪塗佈，經預烤、高溫烘烤，形成聚醯亞胺配向膜；經冷卻以刷毛進行定向摩擦後，將其組裝成液晶盒，灌入液晶後，利用預傾角測試機 (Tilt Angle Tester, TBA) 測試預傾角。

本發明將經由下列實施例進一步加以詳細描述，唯該敘述僅係用以例示說明本發明，而非對本發明範圍作任何限制，任何熟悉此項技藝之人士可輕易達成之修飾及改變均包括於本案說明書揭示內容及所附申請專利範圍之範圍內。

## 五、發明說明 ( 15 )

實施例芳香族二胺化合物的合成實例 1

1-[4-(2,4-二硝基苯氧基)苯氧基]辛烷 (DPP-8) 的合成

架上冷凝管之 500 毫升雙頸瓶中，加入丁酮 (200 毫升)，再加入 2,4-二硝基氟苯 (18.60 克，0.100 莫耳)、氫醌 (hydroquinone) (11.32 克，0.100 莫耳) 和碳酸鉀 (15.26 克，0.110 莫耳)，於室溫下攪拌 2 小時後，再加入碳酸鉀 (15.26 克，0.11 莫耳)、辛烷溴 (27.41 克，0.110 莫耳) 和丁酮 (20 毫升)，再於室溫下攪拌 6 小時後，加入蒸餾水 (300 毫升)，以醋酸乙酯萃取 (300 毫升  $\times$  3)，將收集的有機層以無水硫酸鈉乾燥，經過濾和濃縮後，利用乙醇進行再結晶，得到 1-[4-(2,4-二硝基苯氧基)苯氧基]辛烷 (31.08 克，0.080 莫耳)，產率為 80%。光譜資料：  
IR (KBr) 3096, 2938, 2854, 1604, 1526, 1504, 1476, 1348, 1273, 1240, 1188, 1116, 1069, 1001  $\text{cm}^{-1}$ 。  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $\text{d}_6$ , 300 MHz)  $\delta$  8.88 (d,  $J=2.8\text{Hz}$ , 1H), 8.43 (dd,  $J=2.8$ ,  $J=9.3\text{Hz}$ , 1H), 7.21 (d,  $J=8.6\text{Hz}$ , 2H), 7.10~7.05 (m, 3H), 3.98 (t,  $J=6.4\text{Hz}$ , 2H), 1.73 (quintet,  $J=6.7\text{Hz}$ , 2H), 1.4~1.2 (m, 10H), 0.87 (t,  $J=6.2$ , 3H)。  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $\text{d}_6$ , 75 MHz)  $\delta$  157.0, 156.1, 146.6, 141.0, 139.0, 129.7, 122.1, 122.0, 118.3, 116.3, 68.1, 31.5, 29.0, 28.9, 28.8, 25.7, 22.3,

## 五、發明說明 ( 16 )

14.1。

將所得的 1-[4-(2,4-二硝基苯氧基)苯氧基]辛烷 (31.08 克, 0.080 莫耳) 與乙醇 (700 毫升) 和 10% Pd/C (1.50 克) 置入 2 升反應瓶中, 反應於常壓下通入氫氣 4 小時後, 經過濾和濃縮得到粗產物。將粗產物利用乙醇進行再結晶, 得到 1-[4-(2,4-二氨基苯氧基)苯氧基]辛烷 (22.33 克, 0.068 莫耳), 產率為 85%。光譜資料: IR (KBr) 3420, 3352, 2924, 2856, 1618, 1503, 1466, 1215, 1105, 1027  $\text{cm}^{-1}$ 。 $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $\text{d}_6$ , 300 MHz)  $\delta$  6.8~6.7 (m, 4H), 6.46 (d,  $J=8.3\text{Hz}$ , 1H), 6.02 (d,  $J=2.0\text{Hz}$ , 1H), 5.79 (dd,  $J=8.5$ ,  $J=2.2\text{Hz}$ , 1H), 4.61 (s, 2H), 4.47 (s, 2H), 3.82 (t,  $J=5.7\text{Hz}$ , 2H), 1.70~1.50 (m, 2H), 1.40~1.10 (m, 10H), 0.84 (t,  $J=6.1\text{Hz}$ , 3H)。 $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $\text{d}_6$ , 75 MHz)  $\delta$  153.5, 152.7, 151.3, 146.1, 140.9, 133.4, 121.4, 116.8, 115.3, 103.2, 101.6, 68.0, 31.5, 29.0, 28.9, 25.7, 22.3, 14.1。

實例 2

1-[4-(2,4-二氨基苯氧基)苯氧基]十二烷 (DPP-12) 的合成

架上冷凝管之 500 毫升雙頸瓶中, 加入丁酮 (200 毫升), 再加入 2,4-二硝基氟苯 (18.61 克, 0.100 莫耳)、氫醌 (11.33 克, 0.100 莫耳) 和碳酸鉀 (15.28 克, 0.110 莫耳), 於室溫下攪拌 2 小時後, 再加入碳酸鉀 (15.27 克, 0.11 莫耳)、十二烷溴 (15.26

## 五、發明說明 ( 17 )

克，0.110 莫耳)和丁酮(20 毫升)，再於室溫下攪拌 6 小時後，加入蒸餾水(300 毫升)，以醋酸乙酯萃取(300 毫升×3)，將收集的有機層以無水硫酸鈉乾燥，經過濾和濃縮，並利用乙醇進行再結晶，得到 1-[4-(2,4-二硝基苯氧基)苯氧基]十二烷(35.58 克，0.080 莫耳)，產率為 80%。光譜資料：IR (KBr) 3121, 3088, 2918, 2853, 1611, 1530, 1470, 1350, 1287, 1159, 1097, 1075  $\text{cm}^{-1}$ 。 $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $\text{d}_6$ , 300 MHz)  $\delta$  8.84 (d,  $J=2.5\text{Hz}$ , 1H), 8.40 (dd,  $J=2.5$ ,  $J=9.3\text{ Hz}$ , 1H), 7.17(d,  $J=8.9\text{Hz}$ , 2H), 7.03 (t,  $J=9.9\text{Hz}$ , 3H), 3.94 (t,  $J=6.4\text{Hz}$ , 2H), 1.70 (quintet,  $J=6.8\text{ Hz}$ , 2H), 1.4~1.2(m, 18H), 0.83 (t,  $J=6.0$ , 3H)。 $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $\text{d}_6$ , 75 MHz)  $\delta$  157.0, 156.1, 146.5, 141.0, 139.0, 129.6, 121.9, 118.3, 116.2, 68.2, 68.1, 31.5, 29.2, 29.0, 28.9, 25.7, 22.3, 14.0。

將所得的 1-[4-(2,4-二硝基苯氧基)苯氧基]十二烷(35.58 克，0.080 莫耳)與乙醇(700 毫升)和 10% Pd/C (1.78 克)置入 2 升反應瓶中，反應於常壓下通入氫氣 4 小時後，經過濾和濃縮得到粗產物。將粗產物利用乙醇進行再結晶，得到 1-[4-(2,4-二胺基苯氧基)苯氧基]十二烷(26.15 克，0.068 莫耳)，產率為 85%。光譜資料：IR (KBr) 3412, 3333, 2923, 2850, 1614, 1515, 1462, 1366, 1219, 1084  $\text{cm}^{-1}$ 。 $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $\text{d}_6$ , 300 MHz)  $\delta$  6.8~6.7 (m, 4H), 6.45(d,  $J=8.3$ , 1H), 6.02(d,  $J=2.2\text{Hz}$ , 1H), 5.79 (dd,  $J=8.4$ ,  $J=2.4\text{Hz}$ , 1H), 4.61(s, 2H), 4.47(s, 2H), 3.81(t,  $J=6.3\text{Hz}$ , 2H), 1.75~1.55(m, 2H),

## 五、發明說明 ( 18 )

1.40~1.10(m, 18H), 0.82 (t, J=6.3Hz, 3H)。<sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 75 MHz) δ 153.5, 152.7, 146.1, 140.9, 133.4, 121.4, 116.8, 115.3, 103.2, 101.5, 68.0, 31.5, 29.2, 29.0, 28.9, 25.7, 22.3, 14.1。

聚醯亞胺之合成與配向膜之製備實例 3

19.5 克 (0.0475 莫耳) 2,2-雙[4-(4-胺苯氧基)苯基]丙烷 (本文以下簡稱為 BAPP)、0.82 克 (0.0025 莫耳) 1-[4-(2,4-二胺基苯氧基)苯氧基]辛烷 (本文以下簡稱為 DPP-8) 與 10.9 克 (0.05 莫耳) 1,2,4,5-苯二酸酐 (本文以下簡稱為 PMDA)，在 125 克 N-甲基-2-吡咯酮 (本文以下簡化參照為 NMP) 中於室溫下反應 5 小時後，再加入 468 克 NMP 將其稀釋，獲得聚醯胺酸溶液，其比黏度為 1.10 dl/g。此溶液在 3500 rpm 下旋轉塗佈於具有透明電極之玻璃基材上，250°C 下加溫處理 60 分鐘，形成聚醯亞胺樹脂膜，經冷卻以刷毛進行定向摩擦後，利用 50 微米之間隔劑，將其組裝成相互平行之方向液晶盒，灌入液晶 (型號：ZLI-2293，由 Merck 公司製造) 後，此元件在正交尼可耳凌晶 (crossed nicols) 間旋轉，亮光及暗光可令人滿意的清晰辨認，利用預傾角量測機 (Tilt Angle Tester, TBA) 得到預傾角數值為 3.6。

## 五、發明說明 ( 19 )

實例 4

18.5 克 (0.045 莫耳) BAPP、1.64 克 (0.005 莫耳) DPP-8 與 10.9 克 (0.05 莫耳) PMDA，在 124 克 NMP 中於室溫下反應 30 小時後，再加入 466 克 NMP 將其稀釋後，獲得聚醯胺酸溶液，其比黏度為 1.00 dl/g。此溶液在 3500 rpm 下旋轉塗佈於具有透明電極之玻璃基材上，250°C 下加溫處理 60 分鐘，形成聚醯亞胺樹脂膜，經冷卻以刷毛進行定向摩擦後，利用 50 微米之間隔劑，將其組裝成相互平行之方向液晶盒，灌入液晶 (型號：ZLI-2293，由 Merck 公司製造) 後，此元件在正交尼可耳液晶間旋轉，亮光及暗光可令人滿意的清晰辨認，利用預傾角量測機得到預傾角數值為 4.6。

實例 5

4.3 克 (0.04 莫耳) BAPP、3.3 克 (0.01 莫耳) DPP-8 與 10.9 克 (0.05 莫耳) PMDA，在 74 克 NMP 中於室溫下反應 25 小時後，再加入 278 克 NMP 將其稀釋後，獲得聚醯胺酸溶液，其比黏度為 0.90 dl/g。此溶液在 3500 rpm 下旋轉塗佈於具有透明電極之玻璃基材上，250°C 下加溫處理 60 分鐘，形成聚醯亞胺樹脂膜，經冷卻以刷毛進行定向摩擦後，利用 50 微米之間隔劑，將其組裝成相互平行之方向



## 五、發明說明 ( 20 )

液晶盒，灌入液晶(型號：ZLI-2293，由 Merck 公司製造)後，此元件在正交尼可耳凌晶間旋轉，亮光及暗光可令人滿意的清晰辨認，利用預傾角量測機得到預傾角數值為 6.8。

實例 6

18.47 克 (0.045 莫耳) BAPP、1.64 克 (0.005 莫耳) DPP-8、5.4 克 (0.025 莫耳) PMDA 及 7.4 克 (0.025 莫耳) BPDA(3, 3', 4, 4'-二苯基二酸酐)，在 132 克 NMP 中於室溫下反應 20 小時後，再加入 493 克 NMP 將其稀釋後，獲得聚醯胺酸溶液，其比黏度為 1.05 dl/g。此溶液在 3500 rpm 下旋轉塗佈於具有透明電極之玻璃基材上，250°C 下加溫處理 60 分鐘，形成聚醯亞胺樹脂膜，經冷卻以刷毛進行定向摩擦後，利用 50 微米之間隔劑，將其組裝成相互平行之方向液晶盒，灌入液晶(型號：ZLI-2293，由 Merck 公司製造)後，此元件在正交尼可耳凌晶間旋轉，亮光及暗光可令人滿意的清晰辨認，利用預傾角量測機得到預傾角數值為 10.0。

實例 7

19.5 克 (0.0475 莫耳) BAPP、0.96 克 (0.0025 莫耳) 1-[4-(2,4-二胺基苯氧基)苯氧基]十二烷(本

## 五、發明說明 ( 21 )

文以下簡稱為 DPP-12)與 10.9 克 (0.05 莫耳)PMDA，在 125 克 NMP 中於室溫下反應 25 小時後，再加入 471 克 NMP 將其稀釋後，獲得聚醯胺酸溶液，其比黏度為 1.10 dl/g。此溶液在 3500 rpm 下旋轉塗佈於具有透明電極之玻璃基材上，250°C 下加溫處理 60 分鐘，形成聚醯亞胺樹脂膜，經冷卻以刷毛進行定向摩擦後，利用 50 微米之間隔劑，將其組裝成相互平行之方向液晶盒，灌入液晶 (型號：ZLI-2293，由 Merck 公司製造)後，此元件在正交尼可耳凌晶間旋轉，亮光及暗光可令人滿意的清晰辨認，利用預傾角量測機得到預傾角數值為 4.3。

實例 8

18.5 克 (0.045 莫耳)BAPP、1.92 克 (0.005 莫耳)DPP-12 與 10.9 克 (0.05 莫耳)PMDA，在 125 克 NMP 中於室溫下反應 25 小時後，再加入 470 克 NMP 將其稀釋後，獲得聚醯胺酸溶液，其比黏度為 0.90 dl/g。此溶液在 3500 rpm 下旋轉塗佈於具有透明電極之玻璃基材上，250°C 下加溫處理 60 分鐘，形成聚醯亞胺樹脂膜，經冷卻以刷毛進行定向摩擦後，利用 50 微米之間隔劑，將其組裝成相互平行之方向液晶盒，灌入液晶 (型號：ZLI-2293，由 Merck 公司製造)後，此元件在正交尼可耳凌晶間旋

## 五、發明說明 ( 22 )

轉，亮光及暗光可令人滿意的清晰辨認，利用預傾角量測機得到預傾角數值為 5.6。

### 實例 9

12.3 克 (0.03 莫耳) BAPP、7.69 克 (0.02 莫耳) DPP-12 與 10.9 克 (0.05 莫耳) PMDA，在 124 克 NMP 中於室溫下反應 25 小時後，再加入 463 克 NMP 將其稀釋後，獲得聚醯胺酸溶液，其比黏度為 0.60 dl/g。此溶液在 3500 rpm 下旋轉塗佈於具有透明電極之玻璃基材上，250°C 下加溫處理 60 分鐘，形成聚醯亞胺樹脂膜，經冷卻以刷毛進行定向摩擦後，利用 50 微米之間隔劑，將其組裝成相互平行之方向液晶盒，灌入液晶 (型號：ZLI-2293，由 Merck 公司製造) 後，此元件在正交尼可耳液晶間旋轉，亮光及暗光可令人滿意的清晰辨認，利用預傾角量測機得到預傾角數值為 15.0。

### 比較例 1

20.5 克 (0.05 莫耳) BAPP 與 10.9 克 (0.05 莫耳) PMDA 在 126 克 NMP 中於室溫下反應 15 小時後，再加入 470 克 NMP 將其稀釋後，獲得聚醯胺酸溶液，其比黏度為 1.22 dl/g。此溶液在 3500 rpm 下旋轉塗佈於具有透明電極之玻璃基材上，250°C 下加溫處理 60 分鐘，形成聚醯亞胺樹脂膜，經冷卻以刷毛進

## 五、發明說明 ( 23 )

行定向摩擦後，利用 50 微米之間隔劑，將其組裝成相互平行之方向液晶盒，灌入液晶(型號：ZLI-2293，由 Merck 公司製造)後，此元件利用預傾角量測機得到預傾角數值為 2.6。

比較例 2

20.5 克 (0.05 莫耳) BAPP、5.4 克 (0.025 莫耳) PMDA 和 7.4 克 (0.025 莫耳) BPDA，在 133 克 NMP 中於室溫下反應 20 小時後，再加入 500 克 NMP 將其稀釋後，獲得聚合醯胺酸溶液，其比黏度為 1.15 dl/g。此溶液在 3500 rpm 下旋轉塗佈於具有透明電極之玻璃基材上，250°C 下加溫處理 60 分鐘，形成聚醯亞胺樹脂膜，經冷卻以刷毛進行定向摩擦後，利用 50 微米之間隔劑，將其組裝成相互平行之方向液晶盒，灌入液晶(型號：ZLI-2293，由 Merck 公司製造)後，此元件利用預傾角量測機得到預傾角數值為 3.0。

茲將實例 3 至 9 及比較例 1 至 2 之結果進一步說明如表一中。

## 五、發明說明 ( 24 )

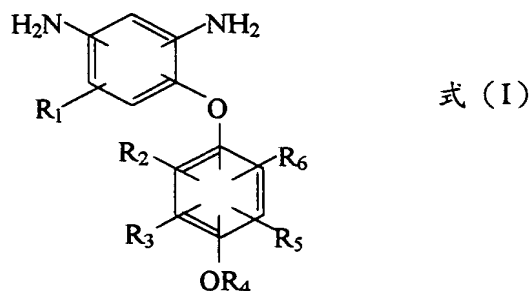
表 一

實例編號	二胺類化合物( 莫耳%)			二酸酐類(莫耳%)		配向性	預傾角
	BAPP	DPP-8	DPP-12	PMDA	BPDA		
實例 3	95	5		100		佳	3.6
實例 4	90	10		100		佳	4.6
實例 5	80	20		100		佳	6.8
實例 6	90	10		50	50	佳	10.0
實例 7	95		5	100		佳	4.3
實例 8	90		10	100		佳	5.6
實例 9	60		40	100		佳	15.0
比較例 1	100			100		可	2.6
比較例 2	100			50	50	可	3.0

由上述結果可知，在配向層材料中添加至少 5% 之本發明芳香族二胺單體衍生物，可獲得良好的配向性及提高預傾角之功效。

## 六、申請專利範圍

1. 一種芳香族二胺衍生物，其具有如式(I)之結構：



其中，

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 各獨立為氫或一價有機官能基；及

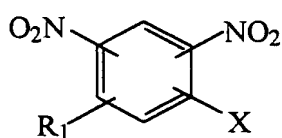
$R_4$ 為  $C_4$ - $C_{20}$  烷基、 $CO_2R_7$ 、 $CONR_7$  或  $(CH_2)_nCF_3$ ，其中  $n$  為 1-5 之整數，且  $R_7$  為  $C_4$ - $C_{20}$  烷基。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之芳香族二胺衍生物，其中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_5$  及  $R_6$  各獨立為氫或  $C_1$ - $C_5$  烷基， $R_4$  為  $C_4$ - $C_{20}$  烷基及胺基基團之位置在所在苯環上之 2-位及 4-位。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之芳香族二胺衍生物，其係為 1-[4-(2,4-二胺基苯氧基)苯氧基]辛烷。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之芳香族二胺衍生物，其係為 1-[4-(2,4-二胺基苯氧基)苯氧基]十二烷。

## 六、申請專利範圍

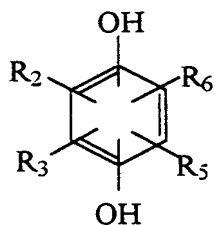
5. 一種製備如申請專利範圍第 1 項之式 (I) 化合物之方法，其包括下列步驟：

(a) 於鹼及有機溶劑存在下，將式 (II) 之二硝基苯化物



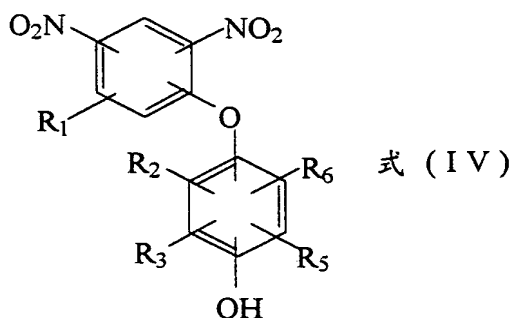
式 (II)

與式 (III) 之氫醌化合物反應，



式 (III)

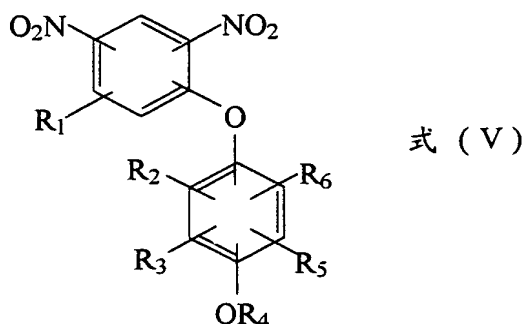
得到式 (IV) 之化合物；



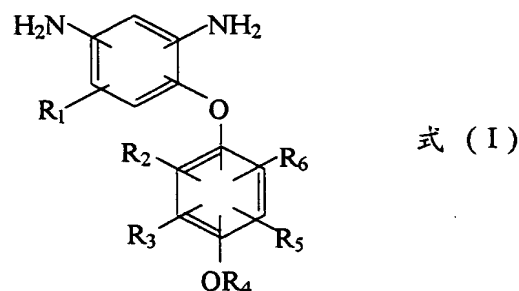
式 (IV)

(b) 將式 (IV) 化合物與鹵化物  $R_4X$ ，於鹼及有機溶液存在下進行烷基化反應，得到式 (V) 化合物，及

## 六、申請專利範圍



(c) 將式 (V) 化合物進行氫化反應，得到式 (I) 化合物，



其中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  及  $R_6$  具有如申請專利範圍第 1 項所述之定義；及 X 為選自包括 F、Cl 及 Br 之鹵基基團。

6. 根據申請專利範圍第 5 項之方法，其中鹼係選自包括 IA 及 IIA 族金屬之碳酸鹽、三甲基胺、三乙基胺及二異丙基乙基胺。
7. 根據申請專利範圍第 5 項之方法，其中有機溶劑係選自包括丙酮、丁酮、N-甲基吡咯酮、N,N-二甲基乙醯胺及 N,N-二甲基甲醯胺。
8. 根據申請專利範圍第 5 項之方法，其中鹵化物係選自包括  $C_4$ - $C_{20}$  烷基之氟化物、氯化物及溴



## 六、申請專利範圍

化物。

9. 一種用於液晶顯示器元件中作為配向膜材料之聚醯亞胺樹脂，該聚醯亞胺樹脂係藉由四羧酸或其二酸酐衍生物與二胺經聚合反應而獲得，其中該二胺包括至少 5 莫耳 % 之選自根據申請專利範圍第 1 項之式 (I) 之二胺衍生物。
10. 根據申請專利範圍第 9 項之聚醯亞胺樹脂，其中該二胺包括至少 20 莫耳 % 之根據申請專利範圍第 1 項之式 (I) 二胺衍生物。
11. 根據申請專利範圍第 9 項之聚醯亞胺樹脂，其中該二胺包括 1-[4-(2,4-二胺基苯氧基)苯氧基]辛烷。
12. 根據申請專利範圍第 9 項之聚醯亞胺樹脂，其中該二胺包括 1-[4-(2,4-二胺基苯氧基)苯氧基]十二烷。